

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-197646

(43)Date of publication of application : 01.09.1986

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

C08F 8/42

C08L 47/00

(21)Application number : 60-036492

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1985

(72)Inventor : KURASHIGE YUZO  
YASUYOSHI MATSUNORI

## (54) BLENDING OIL FOR RUBBER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled blending oil which imparts excellent modulus and tensile strength to rubber and hardly oozes out from rubber, by reacting a mercaptoalkoxysilane compd. with a liquid diene polymer.

CONSTITUTION: A 4W12C diene (co)polymer having a number-average MW of 300W25,000 and contg. hydroxyl groups in a quantity of 0.1W10meq/g particularly at terminals obtd. by polymerizing a conjugated diene monomer in the presence of hydrogen peroxide in a liquid reaction medium with heating, or a liquid diene polymer which is a copolymer of said (co)polymer with an addition-polymerizable 2W22C  $\alpha$ -olefin monomer is used.

10W5,000pts.wt. said diene (co)polymer or said liquid diene polymer is reacted with 100pts.wt. mercaptoalkoxysilane compd. of the formula (wherein R is a 1W5C alkyl; n is 1W30) such as  $\gamma$ -mercaptopropylmethoxysilane in a non-reactive medium at 10W100°C under a pressure of 1W10kg/cm<sup>2</sup>G for 0.1W10hr to obtain a blending oil for rubber. 5W200pts.wt. said blending oil is blended with 100pts.wt. natural or synthetic rubber.

SH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-197646

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月1日

C 08 L 21/00  
C 08 F 8/42  
C 08 L 47/00

6714-4 J  
7167-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ゴム配合油

⑯ 特 願 昭60-36492

⑰ 出 願 昭60(1985)2月27日

⑱ 発 明 者 倉 重 友 三 徳山市大字徳山5000番地  
⑲ 発 明 者 安 吉 松 則 山口県熊毛郡熊毛町大字安田22番地の219  
⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム配合油

2. 特許請求の範囲

(1) メルカプトアルコキシシラン化合物と液状ジエン系重合体との反応生成物からなるゴム配合油。

(2) 液状ジエン系重合体が、水酸基を含有するものである特許請求の範囲第1項記載のゴム配合油。

(3) メルカプトアルコキシシラン化合物が、一般式  $\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$  (式中、R は炭素数1~5のアルキル基を示し、n は1~30の整数を示す。) で表わされるものである特許請求の範囲第1項記載のゴム配合油。

(4) メルカプトアルコキシシラン化合物100重量部に対して、液状ジエン系重合体0.5~100重量部を配合してなる特許請求の範囲第1項記載のゴム配合油。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はゴム配合油に関し、詳しくは加硫ゴムの物性等の改善に有効なゴム配合油に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来から、増量剤、充填剤または軟化剤などとしてゴムに配合されるプロセスオイルや伸張油としては、パラフィン系、ナフテン系または芳香族系鉱油が知られており、なかでも芳香族系の鉱油が多用されている。また、近年、ゴム分子と反応して浸出し難い、いわゆる反応性プロセスオイル等として液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレンまたはこれらに水酸基を付与したものなどが知られている。

しかしながら、これらプロセスオイルや伸張油等のゴム配合油は、加硫ゴムの諸物性、殊に機械的強度(特に引張強度、モジュラスなど)や動的発熱量に改良の余地があり、タイヤとして使用する場合、充分満足すべきものではなかった。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明者らは上記の如き従来技術の問題

特開昭61-197646(2)

点を解消し、すぐれたゴム配合油を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定のシラン化合物と液状ジエン系重合体との反応生成物が目的とする物性を備えたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、メルカプトアルコキシシラン化合物と液状ジエン系重合体との反応生成物からなるゴム配合油を提供するものである。

本発明において用いるメルカプトアルコキシシラン化合物としては、様々なものが挙げられるが、通常は一般式  $\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$  (式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1～30の整数を示す。)で表わされる化合物である。具体的にはメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトブチルトリメトキシシラン、メルカプトフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

一方、液状ジエン系重合体としては、特に制限はなく種々のものを使用できるが、数平均分子量

300～25000、好ましくは500～10000のもの挙げられる。特に分子内、とりわけ分子末端に水酸基を含有する液状ジエン系重合体が好適である。ここで水酸基含量は0.1～1.0 meq/g、なかでも1.5～3.0 meq/gの範囲のものが好ましい。これらの液状ジエン系重合体とは炭素数4～12のジエン重合体、ジエン共重合体、さらにはこれらジエンモノマーと炭素数2～22の $\alpha$ -オレフィン性付加重合性モノマーとの共重合体などがある。具体的にはブタジエンホモポリマー、イソブレンホモポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン- $\alpha$ -オクタデシルアクリレートコポリマーなどを例示することができる。これら液状ジエン系重合体は、例えば液状反応媒体中で共役ジエンモノマーを過酸化水素の存在下、加熱反応させることにより製造することができる。

本発明のゴム配合油は、上記のメルカプトアル

コキシシラン化合物と液状ジエン系重合体との反応生成物からなるものである。両者を反応させる際の条件は特に制限はないが、通常はベンゼン等の非反応性溶媒中で温度10～100℃、好ましくは25～80℃、圧力1～10 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは1～5 kg/cm<sup>2</sup>Gにて0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間反応を行えばよい。また、上記両化合物の配合割合は各種条件に応じて適宜選定すればよいが、一般にはメルカプトアルコキシシラン化合物100重量部に対して、液状ジエン系重合体を10～5000重量部、好ましくは100～4000重量部の範囲で定めるべきである。このようにして得られる本発明のゴム配合油は、各種の天然ゴムあるいは合成ゴムにプロセスオイルや伸張油として配合することができる。この合成ゴムの例としては、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ポリクロロブレンゴム(CR)、ポリスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ポリイソブチレン-イ

ソブレンゴム(IIR)などが挙げられる。

本発明のゴム配合油を上記の天然ゴムあるいは合成ゴムに配合するには、その配合量は特に制限はなく、ゴムの種類、改良すべき物性などにより適宜定めればよいが、通常は天然ゴムあるいは合成ゴム100重量部に対して、ゴム配合油を5～200重量部、好ましくは10～100重量部の範囲で定めればよい。

また、本発明のゴム配合油を上記の天然ゴムあるいは合成ゴムに配合するに際しては、様々な添加物を加えることができる。具体的には、イオウ、有機イオウ化合物、金属酸化物、ポリアミン等の架橋剤(加硫剤)；アルデヒド-アミン類、ジチオカーバメート類、グアニジン類、サルファイド類等の加硫促進剤；金属酸化物、脂肪酸等の加硫促進剤；アミン類、アミン-アルデヒド反応物、アミン-ケトン反応物、フェノール類等の老化防止剤；カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤；炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、けいそう土、クレー等の充填剤；色素添加剤

ジン、クマロン-インデン樹脂、ポリブテン等の粘着付与剤；ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジオクチルフタレート（DOP）などの可塑剤；パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などのプロセス油あるいは伸張油；亜リン酸鉛、亜リン酸カドミウム、亜リン酸亜鉛、亜リン酸バリウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウムなどの安定剤；難燃性アゾ染料のカルシウムあるいはマグネシウム反応物、カドミウムイエロー、クロムイエロー、フクロシアニンプルー、チタン白などの着色剤；酸化アンチモン、酸化ジルコン、メタホウ酸バリウムなどの無機系あるいはリン酸エステルなどの有機系の難燃剤；ベンゾフェノン系（例えば2-ヒドロキシベンゾフェノンなど）、トリアゾール系、サリチル酸誘導体系、アクリルニトリル誘導体系などの紫外線防止剤；フェノール系（例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなどの酸化防止剤；界面活性剤などの帯電防止剤等が挙げられる。

ルフラスコに採取し、80℃で1mmHgにて1時間真空加熱し、脱水を行なった。その後、室温まで冷却し、γ-メルカプトプロピルメトキシシラン5.0gを添加混合した。次いで、80℃まで昇温し、3.5時間加熱攪拌したのち、冷却し、反応生成物（ゴム配合油）を得た。これを100ccガラス容器に密封保存した。このものの粘度は50ポイズ/30℃であった。

#### (2) 加硫ゴムの製造

上記(1)で得られた反応生成物（ゴム配合油）および第1表に示す成分を所定量配合し、内部混合ロールにより45℃で30分間混練してゴム組成物を得た。この組成物を150℃、30分間プレス加硫して加硫ゴムを製造した。得られた加硫ゴムの物性を測定し、その結果を第1表に示す。

#### 比較例1～3

実施例1(2)において反応生成物（ゴム配合油）を配合しなかったこと以外は実施例1(2)と同様の操作を行なった。その結果を第1表に示す。

#### (発明の効果)

本発明のゴム配合油は、ゴム、特に加硫ゴムにプロセスオイルあるいは伸張油として配合することにより、ゴムの機械的強度、特に引張強度、モジュラス等を著しく改善することができる。さらにゴムの動的発熱量を低下させることができる。また本発明のゴム配合油は、反応性の配合油であるためゴムから浸出し難く、この点からもゴムの物性を良好に改善できる。

したがって、本発明のゴム配合油は、ゴム特にタイヤ等に使用されるゴムの物性改良に有効に利用できる。

#### (実施例)

次に本発明を実施例に基いてさらに詳しく説明する。

#### 実施例1および2

##### (1) ゴム配合油

水酸基含有液状ポリブタジエン（出光石油化学（株）製、数平均分子量2800、水酸基含量0.79meq/g）100gを200ml容セパラブ

第 1 表

ゴ ム 組 成 物 量 部	ゴ ム		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		天然ゴム	80	80	80	80	80
		SBR <sup>*1</sup>	20	20	20	20	20
		反応生成物	20	40	-	-	-
		芳香族系鉱油	-	-	10	-	-
		水酸基含有液状ポリブタジエン <sup>*2</sup>	-	-	-	20	40
		カーボンブラック <sup>*3</sup>	40	40	40	40	40
		酸化亜鉛	2	2	2	2	2
		ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		フェニル-β-ナフチルアミン	1	1	1	1	1
		水素添加ロジン	4	4	4	4	4
		イオウ	2	2	2	2	2
		ベンゾチアジルサルファイド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		見かけ粘度 (ポイズ/30℃) <sup>*4</sup>	4.1	4.2	5.0	4.5	4.5
試験上の特性		引張強度 (kg./f/cm <sup>2</sup> ) <sup>*5</sup>	390	400	235	270	270
		伸び (%) <sup>*5</sup>	585	595	585	560	520
		300%モジュラス (kg./f/cm <sup>2</sup> )	98	102	66	74	78
		動的発熱量 (℃) <sup>*6</sup>	4	4	9	8	8

\* 1 : スチレン-ブタジエンゴム

\* 2 : 出光石油化学(株)製, 数平均分子量2800.

水酸基含量 0.79 meq/g

\* 3 : オイルファーネスブラック

\* 4 : 高化式フローテスター

\* 5 : JIS K-6301に準拠

\* 6 : ASTM D-623に準拠。グッドリッチ

フレキシメーター使用 (測定条件: 25 lb.

ストローク 4.4 mm, 温度 100℃, 回転

数 1800 r.p.m., 時間 25 分)

特許出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 久保田 藤 郎

岡 大 谷 保

